

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-193185

(43)Date of publication of application : 30.07.1990

(51)Int.Cl.

G09F 9/37  
G09F 9/00  
// B43L 1/00  
G02F 1/167

(21)Application number : 01-013477

(71)Applicant : PILOT CORP:THE

(22)Date of filing : 23.01.1989

(72)Inventor : IGAWA TATSUYA

## (54) MAGNETOPHORESIS DISPLAY PANEL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the magnetophoresis display panel which obviates the coloration of the panel even after repeated displaying and erasing by using specific magnetic particles.

CONSTITUTION: The space between two sheets of substrates is made into a multicell structure and a dispersion liquid consisting of the magnetic particles, dispersion medium, coloring agent, and if necessary, a thickener is sealed therein. The magnetic particles in which the particles of 10 to 150 $\mu$ m particle size occupy  $\geq 90$ wt.%, and which have 0.5 to 1.6g/cm<sup>3</sup> apparent density and 40 to 150emu/g saturation magnetization are used in this case. The magnetic particles which are prepd. by kneading porous black iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) produced by a hydrogen reduction method and magnetic powder with a resin, then grinding the mixture or are formed by coating the surface of the magnetic powder with a resin are usable. The excellent magnetophoresis display panel which obviates the coloration of the panel even after repeated displaying and erasing is obtd. in this way.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-193185

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)7月30日

G 09 F 9/37  
 9/00  
 // B 43 L 1/00  
 G 02 F 1/167

3 1 3 A  
 3 6 6

6422-5C  
 6422-5C  
 6976-2C  
 7428-2H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑥ 発明の名称 磁気泳動表示パネル

⑪ 特 願 平1-13477

⑫ 出 願 平1(1989)1月23日

⑦ 発 明 者 井 川 達 也 神奈川県平塚市西八幡1丁目4番3号 パイロット万年筆  
 株式会社平塚工場内

⑧ 出 願 人 株式会社パイロット 東京都品川区西五反田2丁目8番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

磁気泳動表示パネル

## 2. 特許請求の範囲

1. 2枚の基板間を多セル構造となし、このセル内に磁性粒子と、分散媒と、着色剤と、所望により増稠剤とから成る分散液体を封入した磁気泳動表示パネルにおいて、

(A) 粒子径として10～150 $\mu$ mのものが

90重量%以上であり、

(B) 見掛密度が0.5～1.6g/cm<sup>3</sup>であり、

(C) 飽和磁化が40～150emu/gである

磁性粒子

を用いることを特徴とする磁気泳動表示パネル。

2. 磁性粒子が、水素還元法で作られた多孔質黒色酸化鉄である請求項1の磁気泳動表示パネル。

3. 磁性粒子が、樹脂被覆された磁性粒子である請求項1の磁気泳動表示パネル。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、磁気泳動表示パネルに関するものである。

(従来の技術)

従来、2枚の基板間を多セル構造となし、このセル内に磁性粒子と分散媒と着色剤と所望により増稠剤とからなる分散液体を2枚の基板間に封入した磁気泳動表示パネルが知られている。

この磁気パネルは表側の基板から磁気ペンで記録すると、磁気ペンの磁気力により吸引された磁性粒子が裏側の基板から泳動して、分散液体と磁性粒子の色のコントラストの差で表示を形成するものである。

(発明が解決しようとする課題)

かかる磁気泳動表示パネルは上述のような特徴を有するものであるが、磁性粒子の種類によっては磁気ペンによって表示したときに、画像の線にヒゲ状の突起が発生し、線巾が乱れる欠点を有していた。この現象を拡大して第1図に示した。第

1 図はヒゲ状突起 1 の発生した画像 2 であり、第 2 図はヒゲ状突起が発生せず線巾が一定した画像 3 である。なお、第 1 図、第 2 図において、矢印は磁気ペンの移動方向を示し、符号 4 はセルを示している。

本発明は、上記事情に基づきなされたもので、磁気ペンにより表示した表示画像の線にヒゲ状の突起が発生せず線巾が一定した画像の磁気泳動表示パネルを得ることであり、さらに特定の磁性粒子を用いることにより、表示・消去を繰り返し行ってもパネルの着色のない磁気泳動表示パネルを得ることを目的とする。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は、

「1. 2 枚の基板間を多セル構造となし、このセル内に磁性粒子と、分散媒と、着色剤と、所望により増稠剤とから成る分散液体を封入した磁気泳動表示パネルにおいて、

(A) 粒子径として  $10 \sim 150 \mu\text{m}$  のものが 90 重量%以上であり、

(B) 見掛密度が  $0.5 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$  であり、  
(C) 飽和磁化が  $40 \sim 150 \text{ emu/g}$  である磁性粒子

を用いることを特徴とする磁気泳動表示パネル。

2. 磁性粒子が、水素還元法で作られた多孔質黒色酸化鉄である第 1 項の磁気泳動表示パネル。

3. 磁性粒子が、樹脂被覆された磁性粒子である第 1 項の磁気泳動表示パネル。」である。

本発明者らは、従来の磁気泳動表示パネルに磁気ペンを用いて表示したときの、ヒゲ状突起の発生による線巾の乱れの原因を究明した結果、磁性粒子の体積当たりの飽和磁化が大きい場合に、磁性粒子どうしが連結してヒゲ状突起が発生すること、および粒子径が大きい場合にもこの現象が発生することが判った。この現象の発生を押さえる適切な磁性粒子の特性値は、飽和磁化が  $150 \text{ emu/g}$  以下、粒子径が  $150 \mu\text{m}$  以下である。

また、この表示パネルに用いる磁性粒子は、磁

3

気ペンまたは消去用磁石により瞬時に磁氣的に吸引される磁気感應力を有する必要がある、この磁気感應力は特に飽和磁化および粒子径と密接な関係がある。飽和磁化が小さい磁性粒子は磁氣的に吸引され難くなり、適切な飽和磁化は  $40 \text{ emu/g}$  以上である。また粒子径が小さい粒子もまた磁氣的に吸引され難く、適切な粒子径は  $10 \mu\text{m}$  以上である。

したがって、磁性粒子の好適な粒子径の範囲は  $10 \sim 150 \mu\text{m}$  であるが、使用する磁性粒子の 90 重量%以上がこの範囲にあれば実質的に支障はない。

さらに、磁性粒子の見掛密度は  $0.5 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$  であって、このような範囲の見掛密度を有する磁性粒子は、その密度が分散液体の密度に近似するため、磁性粒子が分散液体中で安定な表示を保つことができる。

粒子の見掛密度が  $1.6 \text{ g/cm}^3$  より大きいと分散液体中で沈降しやすくなり、特に衝撃により表示が崩れやすく安定な表示とならず、見掛密度を

4

$0.5 \text{ g/cm}^3$  より小さくすると、必然的に粒子の飽和磁化が小さくなり、磁気ペン等により吸引され難くなる。

以上に説明したごとく、本発明の磁性粒子は、

(A) 粒子径が  $10 \sim 150 \mu\text{m}$  のものが 90 重量%以上であり、

(B) 見掛密度が  $0.5 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$  であり、

(C) 飽和磁化が  $40 \sim 150 \text{ emu/g}$  でなければならぬ。

磁性粒子としては、

(1) 水素還元法により製造された多孔質黒色酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、

(2) 磁性粉を樹脂と混練後、粉碎したもの、

(3) 磁性粉の表面を樹脂で被覆したものが使用できる。

上記 (2)、(3) の磁性粒子の磁性粉として、フェライト、ガンマーヘマタイト、ガンマー酸化第二鉄、バリウムフェライト、黒色酸化鉄等がある。

(1) の磁性粒子は多孔質であり、(2)、(3) の磁性粒子は後述する磁性粒子と比べ低密度な樹脂

5

6

を含んでいるため、いずれの磁性粒子も見掛密度が  $0.5 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$  の範囲で得られる特徴をもっている。

これに対して、ほぼ同範囲の粒子径で比較すれば、マグネタイト粉末を焼結した無被覆・非多孔質の磁性粒子の見掛密度は  $2.0 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$  であり、フェライト粉末を焼結した無被覆・非多孔質の磁性粒子の見掛密度は  $1.8 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$  であり、これらは高密度なため分散液体中で安定な表示を保つことが困難である。

ところで、磁気ペンによる表示と消去用磁石による消去を繰り返す行くと、表示パネルが次第に着色してくる現象がある。このため使用頻度が多い部分が次第に着色して、画像部と非画像部のコントラストが悪くなる。この繰り返し使用による表示パネルの着色は、分散液体中に分散された磁性粒子が、磁気力による泳動を繰り返すうちに、磁性粒子同士の衝突、着色剤やその他の添加粒子との衝突、あるいは基板や基板間に設定されたセルの壁面との衝突によって、磁性粒子の角が崩れ

たり、磁性粒子の表面が磨滅したりして発生する微細な磁性粒子が原因である。これらの微細な磁性粒子は磁気感應力が殆ど無く、セル内に全体に浮遊するために表示パネルが着色する。

この着色防止の点からみて、(1) の磁性粒子と (3) の磁性粒子が最適である。

すなわち、(2) の磁性粒子は磁性粉を樹脂と混練後、粉碎した造粒品（樹脂結合粒子）であるため、粉碎による切断面に磁性粉が剥き出しになって、角の崩れや磨滅の原因となりやすいが、(1) の磁性粒子は、当初から所望の粒子径をもった酸化鉄を水素還元して製造した磁性粒子であるため、多孔質低密度ではあっても粒子の角の崩れや磨滅に対する抵抗力が大きく、表示パネルの着色が少なくなる。

また、(3) の磁性粒子は、磁性粒子が他と衝突する際、被覆樹脂がクッションの役割をし、直接磁性粉が衝突しないので角の崩れや磨滅がなくなる。この場合、もし被覆が完全でないと、磁性粉の表面が剥き出しになり、磨滅に対する抵抗力が

7

期待できなくなる。このため、被覆樹脂を多層に施すと磨滅に対する抵抗力がさらに増大するので好適である。なお、磁性粉として水素還元法により製造された多孔質黒色酸化鉄を使用すれば、それ自体が前述のように粒子の角の崩れや磨滅に対する抵抗力が大きいので、被覆樹脂を多層にしないと磨滅に対する抵抗力が向上する。

被覆に用いられる樹脂としては、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、スチレン系樹脂、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂、セルロース系樹脂やこれらの変性樹脂など多くの熱可塑性または熱硬化性樹脂の中から選んで用いられる。

被覆は、磁性粒子を樹脂溶液と混合し、流動乾燥するか、噴霧乾燥等の手段により乾燥させればよい。また、被覆は前述のように一層被覆、複層被覆があり、複層被覆の場合は異種の樹脂を用いたり、硬い樹脂と軟らかい樹脂を組み合わせる被覆してもよい。また、磁性粒子は表示パネルとし

8

たときに分散液体中でブロッキングしてはならないので、樹脂の種類は分散液体で軟化、膨潤しないものが選択され、架橋剤（例えばウレタン変成剤）などにより部分的に架橋された樹脂を用いてもよい。

本発明に用いる分散媒としては、水、グリコール類等の極性分散媒や、有機溶剤、油類等の非極性分散媒が使用できる。

着色剤としては、分散液体に隠蔽性と色調を与えるために、白色顔料、その他の顔料、染料を用いることができる。また、後述する増稠剤が隠蔽性と着色性を有する場合には着色剤の使用を省略することができる。

所望により用いる増稠剤としては、分散液体に降伏値を与えるものであればとくに制限はないが、微粉末状のけい酸またはその塩、アルミナ、炭酸塩、硫酸バリウム、ベンチジンイエロー、金属石鹼、有機ゲル化剤、界面活性剤等が使用できる。

( 実施例 )

以下、本発明を実施例により説明する。

9

10

## 実施例 1

磁性粒子

水素還元法で製造された、下記の特性値を有する多孔質黒色酸化鉄を用いた。

粒子径 : 10 ~ 149  $\mu\text{m}$ 、

(ただし、93重量%)

見掛密度 : 0.86 g/cm<sup>3</sup>、

飽和磁化 : 92 emu/g

(注) 粒子径は JIS-H 2601 に準じて

測定、見掛密度は JIS-Z-250

4 に準じて測定、飽和磁化は横河電機

社製直流磁化自動記録装置 (タイプ 3

257) にて測定。以下、同じ。

分散液体

イソパラフィン溶剤 100 重量部

酸化チタン 1.0 重量部

ノニオン界面活性剤 0.1 重量部

上記成分をホモミキサーで練合して白色混合液を作成した。

上記白色混合液 103 重量部に、前記磁性粒子

1 1

見掛密度 : 1.05 g/cm<sup>3</sup>、

飽和磁化 : 61 emu/g

分散液体

実施例 1 の白色混合液にステアリン酸アルミニウム 1.0 部を加え、ホモミキサーで練合した白色混合液 103 重量部に、上記磁性粒子を 11 重量部配合し、均一な分散状態になるまでゆるやかに攪拌し、分散液体を製造した。

表示パネル

これを実施例 1 と同様な方法で 2 枚のポリ塩化ビニル製基板間に封入し、磁気泳動表示パネルを作成した。

## 実施例 3

磁性粒子

フェライト 80 重量部と 10% ポリビニルアルコール水溶液 400 重量部を混練後乾燥、粉碎を行い、44 ~ 105  $\mu\text{m}$  に分級し見掛密度 1.5 g/cm<sup>3</sup> の粒子を得た。この粒子 100 重量部を、10% ポリビニルブチラール溶液 (エタノール/トルエンの 1/1) 200 重量部および 50% ウ

1 3

レタンブプレポリマー溶液 2 重量部と混合し、流動乾燥して粒子表面を樹脂被覆し、分級した。特性値を以下に示す。

表示パネル

0.3 mm 厚のポリ塩化ビニル透明基板に 0.04 mm のセル壁厚で、セル寸法が 4 mm である 1.3 mm 厚のポリ塩化ビニル製ハニカムをエチレン・酢ビ系エマルジョン接着剤を用いて接着した表示パネル部材に、前記分散液体を流し込み、その上から、エポキシ接着剤を用いて 0.08 mm 厚のポリ塩化ビニル透明基板を接着して、磁気泳動表示パネルを作成した。

## 実施例 2

磁性粒子

実施例 1 の磁性粒子 100 重量部を、10% ポリビニルブチラール溶液 (エタノール/トルエンの 1/1) 200 重量部および 50% ウレタンブプレポリマー溶液 2 重量部と混合し、流動乾燥して粒子表面を樹脂被覆し、分級した。特性値を以下に示す。粒子径 : 44 ~ 105  $\mu\text{m}$ 、

(ただし、95重量%)

1 2

粒子径 : 44 ~ 105  $\mu\text{m}$ 、

(ただし、96重量%)

見掛密度 : 1.4 g/cm<sup>3</sup>、

飽和磁化 : 125 emu/g

分散液体

イソパラフィン溶剤 100 重量部

微粉未けい酸 1.5 重量部

酸化チタン 1.0 重量部

ノニオン界面活性剤 0.1 重量部

上記成分をホモミキサーで練合して白色混合液を作成した。

上記白色混合液 103 重量部に、上記磁性粒子を 14 重量部配合し、均一な分散状態になるまでゆるやかに攪拌し、分散液体を製造した。

表示パネル

これを実施例 1 と同様な方法で 2 枚のポリ塩化ビニル製基板間に封入し、磁気泳動表示パネルを

1 4

作成した。

#### 実施例 4

##### 磁性粒子

実施例 2 の樹脂被覆磁性粒子 80 重量部と 40 分の 50% 酢酸ビニル-アクリルエマルジョンおよび水 20 分を混合し、噴霧乾燥して粒子表面をさらに樹脂被覆し、分級した。特性値を以下に示す。

粒子径 ; 4.4 ~ 10.5  $\mu\text{m}$ 、  
(ただし、9.8 重量%)

見掛密度 ; 1.1 g/cm<sup>3</sup>、

飽和磁化 ; 58 emu/g

##### 分散液体

実施例 3 に記載した白色混合液 10.3 重量部に上記磁性粒子を 1.1 重量部配合し、均一な分散状態になるまでゆるやかに攪拌し、分散液体を製造した。

##### 表示パネル

これを実施例 1 と同様な方法で 2 枚のポリ塩化ビニル製基板間に封入し、磁気泳動表示パネルを

15

比較例 3	
粒子径	< 4.4 (1%)
( $\mu\text{m}$ )	4.4 ~ 15.0 (84%)
	> 15.0 (15%)
見掛密度	1.4
(g/cm <sup>3</sup> )	
飽和磁化	53
(emu/g)	
磁性体	マグネタイト
の種類	樹脂結合粒子を粉砕

(注) 粒子径の項の % は重量 % を表す。

##### 分散液体

実施例 2 の白色混合液 10.3 重量部に、上記磁性粒子を、比較例 1 ~ 3 において、おのおの 2.1 重量部、1.8 重量部、および 1.4 重量部配合し、均一な分散状態になるまで、ゆるやかに攪拌し、分散液体を製造した。

##### 表示パネル

これを実施例 1 と同様な方法で 2 枚のポリ塩化

17

作成した。

#### 比較例 1 ~ 3

##### 磁性粒子

	比較例 1	比較例 2
粒子径	< 10 (12%)	
( $\mu\text{m}$ )	10 ~ 105 (88%)	4.4 ~ 7.4 (95%)
見掛密度	2.1	1.8
(g/cm <sup>3</sup> )		
飽和磁化	158	28
(emu/g)		
磁性体	フェライト系	フェライト系
の種類	焼結体	焼結体

(以下、余白)

16

ビニル製基板間に封入し、磁気泳動表示パネルを作成した。

次に、実施例および比較例の試験結果を表に示す。

表

	表示画像の鮮明性	表示・消去を繰り返したときの着色の程度
実施例 1	○	表示・消去 4 千 5 百回繰り返して、着色が殆どない
" 2	○	表示・消去 6 千回繰り返して、着色が殆どない
" 3	○	表示・消去 3 千回繰り返して、着色が殆どない
" 4	○	表示・消去 1 万回繰り返して、着色が殆どない
比較例 1	×	表示・消去 1 千回繰り返すと、認められる
" 2	×	"
" 3	×	"

18

なお、比較例 1 および 2 においては、磁気粒子が  $10\mu\text{m}$  以下の粒子径を含むか、または飽和磁化が小さい故に、磁気感應力が小さく、パネル作成当初より、パネル全面が淡い灰色であり、表示のコントラストの点で劣っていた。また衝撃により表示が不鮮明になる欠点もあった。表の試験方法と判定を以下に説明する。

#### 1. 表示画像の鮮明性

J I S C 2 5 0 2 M P B 3 8 0 相当の永久磁石（寸法  $2.5 \times 2 \times 3\text{mm}$ 、着磁方向  $3\text{mm}$  方向）を用いて、記録速度  $25\text{cm/sec}$  で画像を表示し、線巾の乱れの程度を観察する。

ここで、○、× は、次のことを意味する。

○：線巾の乱れが少ない。

×：ヒゲ状の突起が発生し、線巾が乱れている。

#### 2. 表示・消去を繰り返したときの着色の程度

J I S C 2 5 0 2 M P B 3 8 0 相当の永久磁石を用いて、記録速度  $25\text{cm/sec}$  で画像を表示し、充分な磁界を作用させて消去する

ことを繰り返し、着色の程度を肉眼で観察した。

#### 〔 発明の効果 〕

本発明によれば、以上の説明から明らかなように、画像の線にヒゲ状の突起が発生せず、線巾が一定した画像が得られる。

また、水素還元法で製造された多孔質黑色酸化鉄、または樹脂被覆された磁性粒子を用いているため、表示・消去を繰り返し行ってもパネルの着色がないすぐれた磁気泳動表示パネルが得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

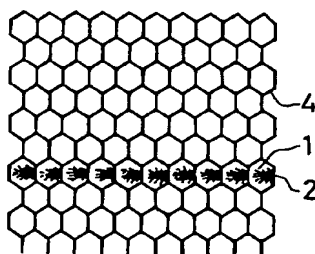
第 1 図はヒゲ状突起の発生した画像を示す説明図、第 2 図はヒゲ状突起の発生がない画像を示す説明図である。

特許出願人 パイロット万年筆株式会社

19

20

第 1 図



第 2 図

